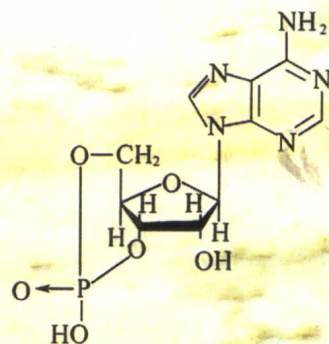
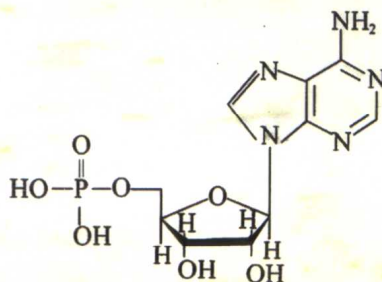


医用化学系列教材

有机化学 学习指导

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 魏百琪 彭运开



东南大学出版社

高等医学院校教材

(供临床医学、生物医学、儿科、口腔、卫生、护理专业用)

有机化学学习指导

主 编 魏百琪 彭运开

编 者(按编写章节排列)

魏百琪	南京医科大学
沈爱宝	南通医学院
姜慧君	南京医科大学
李 新	苏州大学
周建民	温州医学院
黄可新	温州医学院
贺 玲	徐州医学院
郑颖平	东南大学
陈亚元	南京医科大学
郑 鸣	扬州大学
彭运开	苏州大学
嵇学林	江苏大学

东南大学出版社
南 京

内 容 提 要

全书共分 17 章,完全按照教材的顺序编排。每章的内容包括目的要求和内容纲要,以便同学复习。习题部分包括三大类型:判断题、A 型多选题和综合题,其中包括教材中全部习题及参考答案,以便同学在独立完成作业后,对照检查。如果教材内容已经比较熟悉,在考前复习时单独使用本书,也能获得满意的效果。

本书主要供临床医学、生物医学、儿科、口腔、卫生、护理专业本科学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/魏百琪,彭运开主编.—2 版.
南京:东南大学出版社,2004.2
ISBN 7—81089—537—0

I. 有… II. ①魏…②彭… III. 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 009637 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 常州市武进第三印刷有限公司印刷
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:8.75 字数:208 千字

2004 年 2 月第 2 版 2005 年 7 月第 5 次印刷

印数:30001—35000 定价:11.50 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025—83795801)

前 言

有机化学是高等医学院校一门重要的基础课,由于其内容丰富、反应式多、灵活性大,使得初学者感到不易抓住重点,不知如何复习才好。为了帮助同学解决这一难题,我们配合《有机化学》教材编写了这本《有机化学学习指导》。

本书每一章都根据教学大纲的要求首先列出了目的要求,然后是内容纲要,这一部分强调并进一步阐述该章节的重点和难点内容,同学们只要抓住这部分内容结合教材进行复习,实际上就抓住了整个课程的重点。

本书的习题部分包括判断题、A型多选题和综合题,补充了教材中习题量和题型的不足,前两种题型的覆盖面广,对于加强同学们对一些基本概念的学习和掌握是非常有益的。

我们希望本书对同学们学习和掌握有机化学的基本知识、基本理论和基本反应有所帮助。

编 者

2003 年 9 月

目 录

第一章 绪论.....	(1)
第二章 开链烃.....	(8)
第三章 环烃	(21)
第四章 卤代烃	(31)
第五章 醇、酚、醚	(38)
第六章 醛、酮、醌	(48)
第七章 羧酸及其衍生物	(54)
第八章 取代羧酸	(62)
第九章 立体异构	(68)
第十章 含氮有机化合物	(78)
第十一章 杂环化合物和生物碱	(87)
第十二章 糖类化合物	(94)
第十三章 脂类和甾族化合物.....	(105)
第十四章 氨基酸和蛋白质.....	(110)
第十五章 核酸.....	(118)
第十六章 有机化合物结构与性质的关系.....	(122)
第十七章 有机波谱学基本知识.....	(127)

第一章 绪 论

一、目的要求

了解有机化学的发展简史,在掌握什么是有机化合物的基础上,为系统学习有机化学准备必要的基本知识。

二、内容纲要

现代有机化合物的定义为“碳氢化合物及其衍生物”。有机化学就是研究有机化合物组成、结构、性质、合成、变化,以及伴随这些变化所发生的一系列现象的一门学科。

有机化合物在绝大多数的情况下都是以共价键相结合的,其特点可归纳为:① 可以燃烧;② 熔点低;③ 难溶于水;④ 反应慢且较复杂。但这些特点都是相对而言的。如 CCl_4 不仅不会燃烧,而且常用作灭火剂;TNT(三硝基甲苯)的爆炸与离子反应一样可以瞬间完成。

一般情况下,有机化学的反应比较复杂,其反应副产物常常不能一一列出。所以在有机化学反应中不使用“化学反应方程式”这一概念,而使用化学反应式,只要求写出主要产物,不要求配平,用单向箭头代替等号表示反应进行的方向,需要特别强调的可逆反应,则使用双向箭头 $\rightleftharpoons$ 。

有机化合物有两种分类方法,即根据碳链骨架分类和根据官能团分类。而我们一般采用的分类方法则是两者的结合。

官能团又称为功能基,是集中表现有机化合物化学性质的基团。研究有机化合物结构与性质的关系是医学院校有机化学的根本特点,这里的结构实际上就是指官能团的结构。因此,在学习各类有机化合物时,首先要搞清楚的就是各类官能团的结构。结构是内因,搞清了结构,有机化合物的性质也就清楚了。

同分异构现象是有机化合物的重要特征。无机化合物一般都用分子式来表示,但有机化合物一般只能用结构式表示而不用分子式。有机化合物结构的表示方式有很多种,熟练掌握和使用这些结构式,对于学习有机化学特别是初学者显得特别重要。

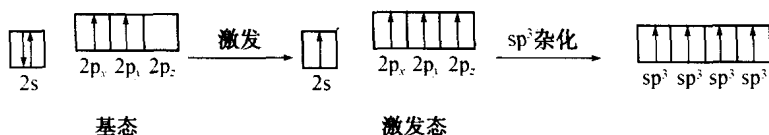
简化结构式(示性式)是最常用的一种,它省略了绝大部分的单键,有时也可采用括号,如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等。但在任何情况下都不能简化或省略重键或官能团。

键线式多用于环状化合物,既清楚明了又书写方便。必须注意的是键线式中的每一处棱角或线的末端都表示一个碳原子。

立体结构图式,如 Fischer 投影式、Newman 投影式等,将在第九章中学习。

在价键理论的基础上发展起来的杂化轨道理论,是支持本书有机化学理论的基础,也是我们学习的重点。分子轨道理论和共振论在本书中有简单介绍,但在教学上不作要求。

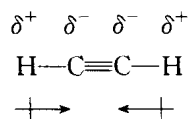
以 sp^3 杂化为例,整个杂化过程可用下式表示:



除 sp^3 杂化外,还有 sp^2 杂化和 sp 杂化,这些杂化轨道的形状十分相似,都是一头大一头小,非常有利于重叠成键。

共价键的属性即键参数,包括键长、键角、键能和键的极性等。键能是指多原子分子中几种同种共价键断裂时每根键所需的平均能量;而键的离解能是指断裂或形成一根共价键所消耗或放出的能量,两者是不同的。键能是化学键强度的重要标志之一。一般情况下,相同类型的键中,键能愈大愈稳定。因此,切不可误解为键能是键所含有的能量。

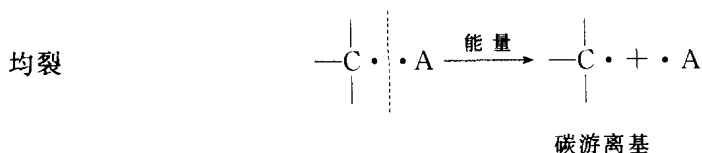
键的极性大小可用偶极矩来量度,键的偶极矩越大,键的极性就越大。对于双原子分子来说,分子的极性也越大。偶极矩是有方向性的,用符号 $\rightarrow$ 来表示,箭头指向负电荷的一端。对于多原子分子来说,分子的偶极矩是各键偶极矩的向量和,如下式所示:



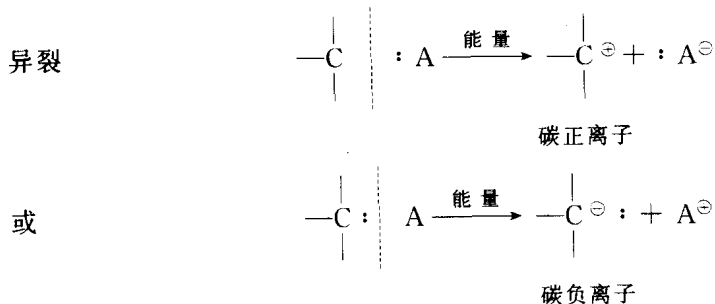
这里特别要指出 δ 这一符号,这是一个在讨论有机化学反应机制时常用的符号,它的物理意义是指相对的、局部的微量电荷。

在外界电场影响下,共价键电子云分布发生改变,从而改变了键的极性,当外界电场的影响消失后,共价键的电子云分布又恢复原状。共价键对于外界电场的这种敏感性称为共价键的极化性或称极化度。共价键的极性和极化性是两个不同的同时又是非常重要的概念,与化学键的反应性能密切相关。

绝大多数的有机化合物是由共价键形成的,所以绝大多数的有机化学反应都与共价键的断裂和形成有关。共价键断裂的重要方式有两种:



均裂的产物为游离基或称自由基,其定义为带有单个电子的原子或基团,按均裂进行的反应叫做游离基反应。此类反应进行的条件,一般为光照(紫外线)、高温、催化剂(如过氧化物)、气相反应、非极性条件等。



异裂后的产物为离子,按异裂进行的反应称为离子型反应。这里离子的概念不同于无

机化合物中的离子,后者的离子是本身便存在于无机化合物分子中的,而这里的离子则是共价键异裂后产生的,所以也常称为“潜”离子。此类反应进行的条件,一般为酸碱催化剂或极性试剂的进攻。

共价键断裂后生成的碳正离子、碳负离子或碳游离基,都是非常活泼的中间体。所谓中间体是一些存在寿命很短、极不稳定、反应活性很高的化学实体。所以,它虽由反应物形成,但不是产物,只能继续反应而形成产物。这些中间体的构型基本上是 sp^2 或 sp^3 不等性杂化。一些以 sp 杂化的简单的中间体构型应特别引起我们的重视,在今后的学习中,我们会经常应用到这一点。

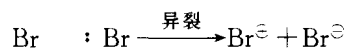
除了游离基反应和离子型反应外,还有一大类反应称为协同反应,因与医学生关系不大,不作教学要求。

在有机化学反应中,为探讨反应机理的方便,常把有机化学反应中的两个反应物分别称为进攻试剂和被作用物(底物),如 $A+B \rightarrow C+D$ 。若 A 为有机物, B 为无机物,则一般称 B 为进攻试剂(简称试剂),称 A 为被作用物或底物;若 A 与 B 均为有机物,情况就比较复杂,一般小分子为进攻试剂者居多。

进攻试剂在离子型反应中,一般分为亲核试剂和亲电试剂两种。由前者的进攻而引起的反应叫做亲核反应;由后者的进攻而引起的反应叫做亲电反应。亲核试剂是一些能供给电子的试剂,如 ROH 、 NH_3 、 RNH_2 (它们虽属于中性分子,但氧原子和氮原子上都有孤对电子)、 OH^- 、 RO^- 、 Br^- 、 CN^- 等。亲电试剂则是一些缺电子试剂(正离子试剂),如 H^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 NO_2^+ 、 RN^+ 、 R_2C^+ 等。

亲核试剂与亲电试剂是性质不同的两类试剂,出现在两类性质不同的反应中,一般是不混用的。 H_2O 则是一个特殊的试剂,它既可是亲核试剂,也可是亲电试剂,故而其亲核性能和亲电性能都不强。

一个试剂属于哪一种类型取决于多种因素,其中很重要的一个方面是共价键异裂后的两部分(均裂则产生游离基,不属于这两种类型)。如:



显然, Br^+ 要比 Br^- (八电子结构)活泼得多,所以 Br^+ 是进攻试剂,是亲电性的。也就是说,卤素若发生共价键的异裂一般都属于亲电性试剂。

习 题

一、判断题

1. 键的极性大小主要取决于成键原子的电负性之差。
2. 有机化合物分子中发生化学反应的主要结构部位是官能团。
3. $C-X$ 键的极性大小顺序为: $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$; 而极化性的大小顺序为: $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$ 。
4. $C-Cl$ 键具有很强的极性,因此 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 $CHCl_3$ 和 CCl_4 的极性应该依次增强。
5. 氯原子即氯游离基。
6. 同分异构现象只能在有机化合物之间出现,不能在无机化合物和有机化合物之间出现。
7. sp^3 杂化轨道的空间构型是正四面体,其夹角为 $109^\circ 28'$ 。

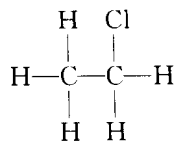
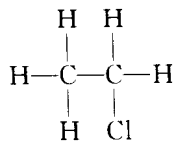
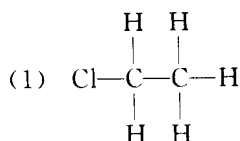
8. 键的偶极矩越大,键的极性越大,分子的极性也越大。
9. 共价键断裂的基本方式有两种(均裂和异裂),因此与之对应的反应类型也只有两种(游离基反应和离子型反应)。
10. 无机化学中的离子反应与有机化学中的离子型反应完全相同。
11. 游离基属于亲核试剂。
12. 当一个无机分子与一个有机分子发生反应时,通常把无机分子称为(进攻)试剂。

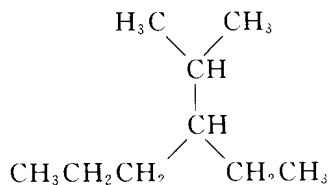
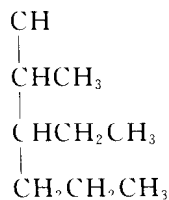
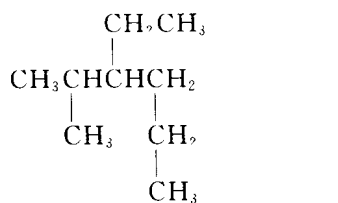
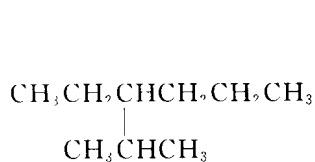
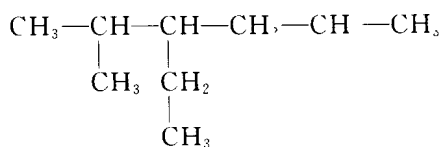
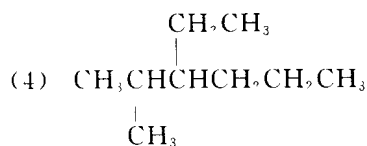
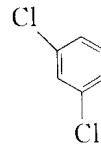
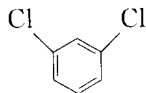
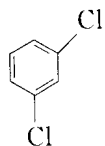
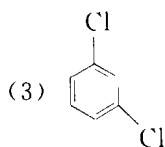
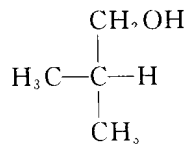
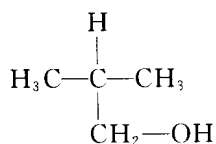
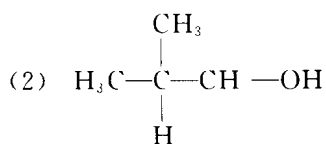
二、A 型多选题

1. 大多数有机化合物的结构中,都是以()。
- A. 配位键结合 B. 共价键结合 C. 离子键结合
D. 氢键结合 E. 非极性键结合
2. 根据元素化合价,下列化合物的分子组成正确的是()。
- A. C_6H_{13} B. C_9H_9Cl C. $C_8H_{16}O$ D. C_2H_4O E. C_2H_5N
3. 下列物质中属于亲电试剂的是()。
- A. CH_3OH B. NH_3 C. OH^- D. $CH_3CH_2O^-$ E. Br_2
4. 下列基团中属于游离基的是()。
- A. $(CH_3)_3C-$ B. $(CH_3)_3C^+$ C. $(CH_3)_3C\cdot$ D. C_6H_5- E. Br^-
5. 碳原子的杂化轨道,其能量()。
- A. 低于 2s 轨道 B. 等于 2s 轨道 C. 低于 2p 轨道 D. 等于 2p 轨道
E. 高于 2s 轨道而低于 2p 轨道
6. 有机化合物的准确定义为()。
- A. 来自动植物的化合物 B. 来自自然界的化合物 C. 人工合成的化合物
D. 含碳的化合物 E. 碳氢化合物及其衍生物
7. 某化合物相对分子质量为 60,经化学分析含 C 40.1%,H 6.7%。此化合物的分子式为()。
- A. C_4H_{10} B. C_3H_8O C. C_4H_8O D. CH_3O E. C_3H_6O

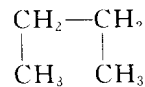
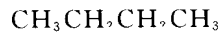
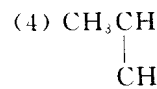
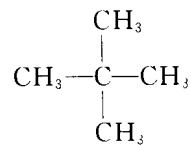
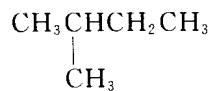
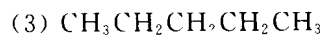
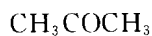
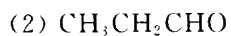
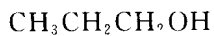
三、综合题

1. 什么是有机化合物? 它具有哪些特点? 有机化合物为什么具有这些特点?
2. 解释下列术语:
- (1) 键能 (2) 键长 (3) 键角 (4) 偶极矩 (5) 键的极性与极化 (6) 反应产物
(7) 试剂 (8) 均裂 (9) 异裂 (10) 自由基 (11) 碳正离子 (12) 碳负离子
(13) 亲电试剂 (14) 亲核试剂 (15) 亲电反应 (16) 亲核反应 (17) 游离基反应
(18) 离子型反应
3. 下列各组结构式中,每一组是否代表同一化合物?

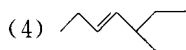
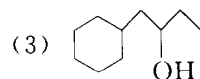
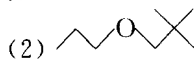
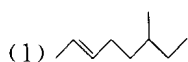


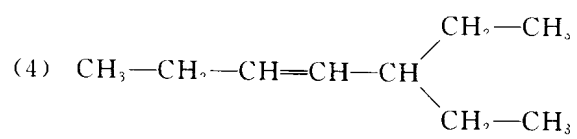


4. 指出下列各组化合物哪些是同分异构体? 哪些不是? 为什么?



5. 将下列的键线式改写为示性式。





6. (1)、(2)、(3)、(4)、(6)、(8)、(9)、(10)正确；(5)、(7)错误。

7. 偶极矩为零的是：(1) D；(2) E。

第二章 开链烃

一、目的要求

掌握有机化合物命名的基本原则,熟悉链烃的结构和性质以及有机化学中电子理论的基础知识。

二、内容纲要

仅由碳、氢两种元素组成的化合物称为碳氢化合物,简称为烃,烃是有机化合物的母体。开链烃又称为脂肪烃。

第一节 烷、烯、炔的命名

普通命名法又称为习惯命名法,它只适用于 5 个碳原子以下的烷烃命名。因为已经用“正”、“异”、“新”3 个字来区别戊烷的 3 个异构体。因此,随着碳原子数的增加,异构体的数目越来越多,我们不可能制造出更多的字来加以区别。但普通命名法仍然是很重要的,一些简单的烃类化合物用普通命名法命名简单明确,而系统命名法中的“母体”及“基”的名称都是沿用普通命名法的。

碳原子分为伯、仲、叔、季 4 种类型,必须熟练掌握。因为不仅“基”的命名需要用到这一概念,而且不同的基团如 $-X$ 、 $-OH$ 等与不同类型的碳原子连接,则有不同的性质。不同类型的碳原子所形成的中间体(如碳正离子),亦具有不同的性质。

烃类化合物中除去一个氢原子以后的剩余部分称为烃基,常用 R 来表示(特别是脂肪烃基)。凡是出现 $(CH_3)_2CH-$ 这一结构时,我们命名为“异”。 $CH_3\overset{|}{CH}CH_2-$ 的游离价键在仲碳原子上(即仲碳原子上除去一个氢),我们命名为仲丙基,但它同时又符合上述结构,所以它又可以叫做异丙基,而 $CH_3\overset{|}{CH}CH_2CH_2-$ 只能叫仲丁基,不能叫异丁基。异丁基的结构应为 $(CH_3)_2CHCH_2-$ 。

“顺序规则”的提出解决了基团大小的比较、基团简单与复杂的比较所带来的难以量化的难题,它可以把所有的原子和原子团,按照优先顺序的大小无一例外地排列成序。当两个基团的第一个原子完全一样时,就必须比较其次连接的原子,依次类推。以 $-CH_2Cl$ 及 $-COOH$ 为例,第一个都是碳原子,无法比较,而其次连接的原子分别为 Cl 、 H 、 H 和 O 、 O 、 O ,因为其中的 Cl 原子序数大于 O ,故 $-CH_2Cl$ 的优先顺序大于 $-COOH$ 。由此可见,所谓其次连接的原子,只要选取其中大的一个即可,不考虑所有其次连接原子的原子序数之和,这与系统命名法中的最低系列原则(即第一区别原则)原理十分相似。

系统命名法是 IUPAC 制定的法则,是国际上统一的命名原则。任何一个新化合物的出现,或者一种新药上市,首次发表的文献都必须冠以系统命名。我国目前采用的是结合我国文字特点的 1980 年规则。

有机化合物的命名十分复杂,对于一个医学生来说,不需要掌握各类有机化合物的许多复杂的命名方法。但掌握其中最基本的要点是必要的,因为这是学习有机化学首先要解决的问题,同时对于将来阅读文献、从事各项研究活动也是很有用的。要正确命名一个有机化合物,除教材中规定的原则需要熟悉外,还可以归纳出“判断母体、确定主链、两大规则、规范书写”16个字,以帮助同学们进一步掌握。

判断母体是最重要的,母体判断错误,一切就都错了。如 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, 应该叫做

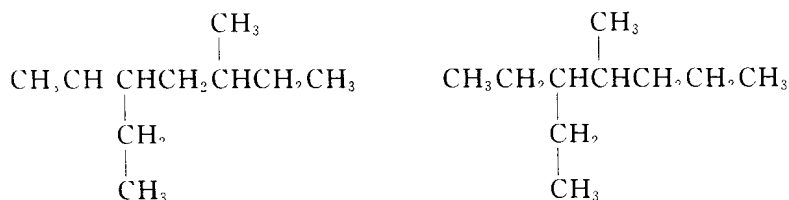
2-丁醇而不能叫做 2-羟基丁烷,确定其母体为醇而不是烷,那么 $-\text{OH}$ 就是官能团。当存在其他烃基时, $-\text{OH}$ 所在 C 原子上的编号应为最小,即使碳链中含有双键或叁键, $-\text{OH}$ 所在 C 原子编号仍为最小。又如 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_3$, 叫做 2-氯丁烷,这里母体是烷,氯就是取

代基而不是官能团(仅就命名而言,在化学反应中仍然是官能团),所以当有其他烃基取代基时, Cl 所在的 C 原子就不一定编号最小,而是服从优先顺序规则或者最低系列规则。

选择含有官能团的最长碳链为主链。如上所述,卤代烃中的卤素原子在命名时不作为官能团而作为取代基,但选择主链时规定了必须包含卤素原子在内。当有若干条等长的碳链可供选择时,应选择取代基较多者作为主链,这样会使取代基变得简单,以避免取代基本身变得复杂而难以命名。由此可见,长并非是选择主链的惟一条件。

两大规则是指“优先顺序规则”和“最低系列规则”。最低系列规则又称为第一区别规则(the first different rule),当碳链从不同方向编号时,得到两种不同的编号系列。如教材中的例子:2,7,8-三甲基癸烷和 3,4,9-三甲基癸烷,我们首先比较两种系列中的第一个数字的大小,正确命名应为前者。如果第一个数字相同,则比较第二个数字,依次类推。这里绝对不考虑(三者的)数字和。

如何正确应用两大规则?可遵循“相同位次用优先顺序规则,不同位次用最低系列规则”的原则。如:



左式中,自左向右编号和自右向左编号, $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 都分别位于 3 号位和 5 号位,我们称为“相同位次”。这时需应用“优先顺序规则”,即 $-\text{CH}_3$ 应处于 3 号位。右式中,两种编号的结果是 3 号位和 4 号位或者 4 号位和 5 号位,我们称此为“不同位次”,这就需要应用最低系列规则,即 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 处于 3 号位。

一个化合物的正确命名还应注意规范书写,由于文字的不同,一个化合物的中文名称和英文名称的书写是不同的。必须依据我国制定的 1980 年规则,正确使用阿拉伯数字、汉字、天干、逗号(有的则要求实心原点)和连字线等。命名正确,书写错误的答案,仍然是一个错误的答案。

第二节 烷、烯、炔的结构

烷、烯、炔的结构可以归纳为碳碳单键、碳碳双键和碳碳叁键,这实际上就是三者的官能团。其中碳的杂化状态,分别为 sp^3 、 sp^2 和 sp 。这三种杂化类型所涉及的杂化轨道的数目分别为 4 个 sp^3 、3 个 sp^2 和 2 个 sp ,这实际上就是 σ 键即单键的数目。反过来,当我们判断一个有机化合物中的某个碳原子是什么杂化状态时,只需要数一下该碳原子连接有几个 σ 键(单键)即可。如 $CH_2=C=CH_2$ 的结构中,中间碳原子为 sp 杂化,两侧碳原子为 sp^2 杂化。

碳原子的三种杂化类型 sp^3 、 sp^2 和 sp ,其杂化轨道的夹角分别为 $109^\circ28'$ 、 120° 、 180° ,几何构型分别为正四面体、正三角形(平面的概念特别重要)和直线型。这几个重要的参数是同学们必须掌握的。

碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的,叁键则是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。 σ 键和 π 键就存在、形成和性质而言有很大区别。教材中表 2-1 列出的内容,虽不要求同学们背诵,但深刻理解是十分必要的。

第三节 同分异构现象

同分异构现象是有机化学中普遍存在同时又十分重要的现象,有关它的分类将在第九章中详细叙述。

教材中表 2-3 所列出的烷烃异构体的数目是用数学方法推算出来的,实际上 10 个碳原子以上的异构体还没有全部从自然界中发现,也没有全部用人工的方法合成。

第四节 烷烃的性质

烷烃分子是由 σ 键组成的, σ 键是烷烃的官能团。由于 σ 键十分牢固,烷烃的化学性质相当稳定。一般情况下与强酸、强碱、常用氧化剂和还原剂均无反应。

烷烃的主要化学性质是卤代反应,如甲烷的氯化。在光照条件下, Cl_2 分子发生共价键均裂,产生 Cl 原子(游离基),由于氯游离基的高度活泼性引起连锁反应。反应是在光照(紫外线)和非极性条件下进行的气相反应,完全符合共价键均裂所需要的条件。

从反应式的结果看,似乎反应的最终产物应为 CCl_4 ,实际上最终得到的是一系列产物的混合物。像这一类的连锁反应,由于产物复杂且不易分离,从有机合成角度看,是不宜采用的。

第五节 烯烃的性质

双键是烯烃的官能团,准确地讲, π 键才是烯烃的官能团。由于 π 键不稳定,烯烃的化学性质非常活泼。

加成反应是烯烃的主要化学反应,反应是在极性条件下进行的(符合离子型反应的条件)。实验证实,当乙烯通入溴的无水四氯化碳溶液中时,如果反应容器是非极性的(如玻璃

容器的内壁涂上非极性材料),则溴水溶液不褪色,反应几乎不发生。这时如加入几滴水,则反应迅速发生,溴溶液褪色。有关烯烃加成反应的机理,同学们只需要了解即可。但对反应的结论则必须牢记,这个结论就是烯烃与卤素或卤化氢的加成反应,是一个分步的亲电性加成反应。

反应分两步进行,其中第一步是关键性的一步,由于 Br_2 分子中带正电荷的部分(进攻试剂)靠近烯烃,所以是一种亲电性的反应。对于 HX 来说,则是 H^+ 首先进攻烯烃分子。反应中间体可能是一个环状中间体,也可能是一个碳正离子。

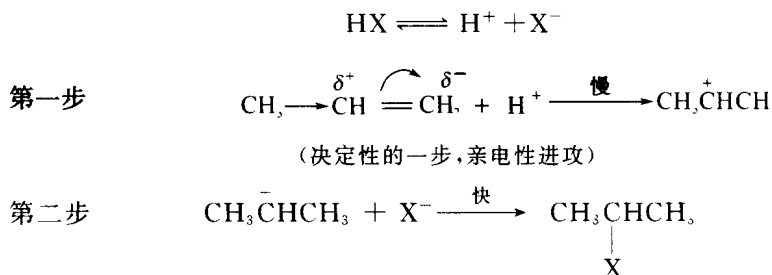
HX 加成的活性顺序是 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$,这与极化性大小的顺序相一致。

一个不对称的试剂与一个不对称的烯烃加成时,主产物是什么?这就需要马氏规则来判断。马氏规则的原始叙述为:当一个不对称试剂 HX 与不对称烯烃加成时, H 原子总是加在含 H 较多的那个碳原子上。

诱导效应的特点是:① 沿着 σ 键传递;② 由近及远依次减弱,3 个碳原子以后基本消失。

诱导效应分为 $+I$ 效应和 $-I$ 效应。凡电负性大于 H 者为吸电子基团,产生 $-I$ 效应;凡电负性小于 H 者为推电子基团,产生 $+I$ 效应。烷基均为推电子基团。

马氏规则可用诱导效应解释:

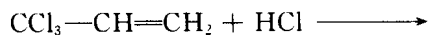


马氏规则还可以用碳正离子的稳定性加以解释。碳正离子的稳定性次序为:叔碳正离子 $>$ 仲碳正离子 $>$ 伯碳正离子 $>$ CH_3^+ 。



由于 I 式较 II 式稳定,作为中间体 I 式是主要的,整个反应的终产物 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{X})\text{CH}_3$ 也就是主要的。

反马氏规则也是有规律的。只有当过氧化物存在时,烯烃与溴化氢的加成产物才是反马氏规则的,故又称过氧化物效应。同时 HX 中也只局限于 HBr ,不适用于 HCl 和 HI 。



由于 Cl 的电负性很大,使双键上的 π 电子云向左侧双键碳偏移,正好与 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的情况相反,故主要产物为 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。必须指出的是这不是反马氏规则,而是完全符合马氏规则的。所以,马氏规则应叙述为:极性试剂与不对称烯烃加成时,试剂中带正电的部分主要加到双键中电子云密度较高的碳原子上。

由于酸性 KMnO_4 溶液的氧化能力太强,容易造成假阳性反应。所以如果检查分子中不饱和键的存在,一般用碱性或中性 KMnO_4 溶液,若生成褐色的 MnO_2 沉淀,则表示不饱和键的存在。

无论是 KMnO_4 氧化法还是臭氧氧化法,我们都可以通过氧化产物的分析来推知原来烯烃的结构。方法是把产物中的氧去掉,在双键处连接起来。

如产物为 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH} + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$, 原来烯烃的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 。

若产物为 $\text{R}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O} + \text{O}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}''$, 则原来烯烃的结构为 $\text{R}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}''$ 。

烯烃的聚合反应不是教学重点。

第六节 炔烃的性质

由于炔烃的官能团也是 π 键,所以炔烃的化学性质与烯烃十分相似。

从表面上看,炔烃具有碳碳叁键,似乎其化学性质应该比烯烃更为活泼,这是一个错误的概念。化学性质是对某一化合物性质的总体描述,它包含的实际内容很多。当两类化合物进行比较时,每一种化学反应所表现出来的活性不可能都是一致的。例如,炔烃的亲核性加成较烯烃活泼,而亲电性加成则不如烯烃活泼。

直接和叁键碳原子相连的氢原子具有一定的活性,可被金属取代而生成炔炔。这样的炔烃称为端基炔,具有通式 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (R 可以是 H),而 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ 类型的炔烃不具备上述性质。碳原子在不同的杂化状态下,电负性不同,其电负性顺序为 $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$ 。同时,在 $\text{C}\equiv\text{H}$ 的结构中,电子对主要位于碳原子周围,从而使 H 原子易于以 H^+ 形式离去,显示一定程度的“酸性”。

—OH 直接连于双键碳上的结构如 $\text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$, 称为烯醇式。这是一个不稳定的结构,能迅速发生分子重排(烯醇式重排),其原因将在以后讲述。这一类的重排反应还是非常重要的。

第七节 二烯烃

二烯烃有三种类型。

隔离二烯烃,如 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 两个双键相距较远,相互之间影响极小,其性质相当于单烯烃。

聚集二烯烃,如 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, 这一类的二烯烃虽数量和应用都不多,但有时是很重要的。如上述的丙二烯,中间碳原子为 sp 杂化,两侧碳原子为 sp^2 杂化。两个 π 键在空间的位置是互相垂直的,两个 sp^2 杂化的平面也是互相垂直的,其衍生物会形成一大类不含手性碳原子的手性化合物(详见第九章)。

共轭二烯烃,如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 是一类无论在理论上还是在实际应用上都非